BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES WESENS

DER

HYDRAULICITÄT DER CEMENTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

EINGEREICHT

VON

ERICH MICHEL

AUS BRAUNSCHWEIG.

BRAUNSCHWEIG.
HOF-BUCHDRUCKEREI VON JULIUS KRAMPE.
1886.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Mit dem hohen Aufschwunge, den die Cementindustrie in den letzten Jahrzehnten genommen hat, geht ein reges Studium über die Fähigkeit der Cemente, mit Wasser zu einer steinartigen Masse zu erstarren, Hand in Hand.

Allein trotz der zahlreichen Arbeiten, welche bis jetzt über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind, ist dennoch die Theorie noch immer hinter der Praxis zurück geblieben; es ist noch nicht gelungen, eine völlig erschöpfende Erklärung des Wesens der Hydraulicität der Cemente abzugeben: eine Thatsache, die wohl darin ihren Grund hat, dass jeder der vielen Forscher gerade die speciellen Ergebnisse seiner Untersuchungen durch eine zu weit gehende Verallgemeinerung für eine Theorie verwerthet hat, ohne auf die Beiträge, die von anderer Seite geliefert wurden, genügend Rücksicht zu nehmen.

Es ist nun der Zweck dieser Arbeit, den Werth der verschiedenen bis jetzt bekannten Theorien kurz zu beleuchten und zu versuchen, aus denselben und den Resultaten der Untersuchungen des Verfassers einen Beitrag zum Verständniss des Wesens der Hydraulicität der Cemente zu liefern.

Schon die ersten Untersuchungen, die N. v. Fuchs[1]) im Jahre 1830 in seiner Preisschrift veröffentlichte, haben ergeben, dass beim Brennen der hydraulischen Kalke die Kieselsäure durch den Kalk in den löslichen Zustand übergeführt wird und dass beim Anmachen des Cementes mit

[1]) v. Fuchs, Dinglers polytechn. Journal, Bd. 49, S. 271.

Wasser der Kalk hydratisirt wird und mit der löslichen Kieselsäure ein wasserhaltiges Silicat, ein zeolithartiges Mineral bildet, welches die Erhärtung bedingt.

Fuchs trat der Behauptung entgegen, nach welcher die Erhärtung die alleinige Folge der Wasseraufnahme durch das Silicat sei, indem er sich auf die von ihm gemachte Beobachtung stützte, dass natürliche Zeolithe, denen er durch mässiges Erhitzen das Wasser entzogen und die er dann wieder mit Wasser angemacht hatte, nicht erhärteten.

Auf Grund dieser Thatsachen kam er zu der Ansicht, dass das Erhärten der hydraulischen Kalke gleichzeitig durch eine Silicatbildung und Wasseraufnahme bedingt sei; eine Ansicht, die noch heute als richtig anerkannt wird. Einige Jahre später wandte v. Pettenkofer[2]) die Theorie von Fuchs auch auf die Portlandcemente an. Trotz der beim Brennen erzielten hohen Hitzegrade sah er den Kalk als im freien Zustande befindlich an und behauptete, die Kalktheilchen würden von den sinternden Thontheilen umhüllt und so davor geschützt, mit der Kieselsäure und Thonerde Verbindungen einzugehen. Diese Behauptung widerspricht aber der Erfahrung; denn der Kalk ist bei hohen Temperaturen gerade ein sehr geeignetes Flussmittel für den Thon. In anderer Beziehung hat dagegen Pettenkofer wichtige Beiträge zur Erhärtungstheorie geliefert, indem er auf den grossen Einfluss der Dichte des Cementpulvers hinwies. Er fand, dass die einzelnen Theilchen des gebrannten Cementes kleine Blättchen seien; je dichter diese sich an einander lagerten, um so härter würde der Cement. Mit dieser Dichtigkeit des Cementpulvers steht auch der Hitzegrad beim Brennen in innigem Zusammenhange; schwach gebrannter Cement liefert ein sich sperrig lagerndes Pulver und erhärtet nur mässig, aber bis zum Sintern gebrannter giebt ein dichtes, blättriges, stark erhärtendes Product.

[2]) Pettenkofer, Dinglers polytechn. Journal, Bd. 113, S. 367.

Zum eifrigen Anhänger dieser Theorien bekannte sich Feichtinger[3]) 1858. Er macht die Erhärtung von 3 chemischen Prozessen abhängig:

1. von der Aufnahme von Wasser,
2. von der Bindung des Kalkes durch Kieselsäure,
3. von der Aufnahme der Kohlensäure der Luft durch den freien Kalk.

Die Thätigkeit des Wassers besteht nach Feichtinger darin, dass es den Kalk, die Kieselsäure und die Silicate hydratisirt und den Kalk löst, um ihn so mit der Kieselsäure zu verbinden.

Nicht übereinstimmend mit Fuchs giebt er dagegen an, dass die Aufnahme von Wasser nicht gleichzeitig mit der Erhärtung, d. h. Silicatbildung, stattfände, denn seine Versuche beweisen ihm, dass die Wasseraufnahme schon beendet ist, ehe der Cement seine höchste Härte erreicht hat. Die Verbindung der Kieselsäure nennt Feichtinger die eigentliche Erhärtung. Als Beweis für das Zustandekommen dieser Verbindung führt er an, dass ein hydraulischer Kalk nur einmal erhärtet. Spätere Untersuchungen haben jedoch, für den Portlandcement wenigstens, das Gegentheil bewiesen.

Den dritten chemischen Prozess, die Bildung von Calciumcarbonat, hat auch Fuchs schon beobachtet. Es ist ausser Zweifel, dass dieser Prozess wesentlich zu der Beständigkeit der Cemente beiträgt, denn das auf der Oberfläche gebildete Calciumcarbonat schützt den im Wasser z. Th. löslichen Cement vor dem Einfluss der Feuchtigkeit. —

Die durch Fuchs zuerst bekannt gewordene Thatsache, dass die Kieselsäure des Portlandcements sich mit dem Kalk unter Hydratisation zu einem gewässerten Silicat verbindet, hat nun ihrerseits zwei neue Ansichten zur Folge gehabt. Es fragte sich nämlich, ob sämmtliche Bestandtheile der Cementmasse an dieser Silicatbildung

[3]) Feichtinger: Ueber die chem. Eigenschaften mehrerer bayer. hydraul. Kalke im Verhältniss zum Portlandcement. München 1858; Jahresbericht von R. Wagner, 1858, pag. 214.

Theil hätten, oder ob nur ein gewisser Prozentsatz der vorhandenen Kieselsäure und des Kalkes in chemische Beziehungen zu einander treten. Die erstere Annahme liegt überall da zu Grunde, wo man es für zulässig erachtete, die Erhärtung des Cementes mit Wasser durch eine stöchiometrische Gleichung auszudrücken. Auf der andern Seite konnte man aber auch annehmen, dass die Cementmasse beim Erhärten nicht ihrem ganzen Bestande nach in eine neue chemische Verbindung umgewandelt werde, sondern nur zum Theil, etwa nur an der Oberfläche der einzelnen Massentheilchen, sodass also eine gewisse Menge des Cements chemisch völlig inactiv bleibt. Ist letzteres der Fall, so fehlt den Formeln der obigen Art die entsprechende thatsächliche Grundlage.

Als Hauptvertreter der Ansicht, die Erhärtungserscheinungen könne man durch stöchiometrische Gleichungen ausdrücken, sind v. Kripp und Michaëlis zu nennen. Ersterer[4]) steht ganz auf dem Standpunkte Feichtinger's, hebt aber ausserdem noch die Wichtigkeit der Thonerde hervor und stellt am Schluss seiner Arbeit für die im erhärteten Cement entstandenen Verbindungen die Formel auf:

$$3\,CaO + 2\,SiO_2 + CaO\,(Al_2O_3, Fe_2O_3) + 2\,HO.$$

Michaëlis[5]) dagegen vertheidigt die Ansicht Winkler's (s. unten) und gelangt zu der Formel:

$$246\,(3\,CaO, R_2O_3 + 3\,HO) + 66\,(5\,CaO, 3\,SiO_2 + 5\,HO) + 93\,(CaO + HO)$$

worin R = Al und Fe ist.

Von der Fruchtlosigkeit dieser Bemühungen, den Erhärtungsprozess durch Formeln klar zu legen, überzeugte sich Michaëlis später selbst und ist daher in neuerer Zeit gänzlich davon abgekommen. —

Wenn nun Fuchs, Pettenkofer, Feichtinger und Andere die Erhärtungserscheinungen auf das Silicat als solches zurückführen, erblicken Andere vorzugsweise ein-

[4]) v. Kripp, Chem. Centralblatt 1866, S. 49.

[5]) Michaëlis, „Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portlandcement", Leipzig 1869.

zelne Bestandtheile als Träger derselben, z. B.: die Thonerde, das Eisenoxyd etc.

In Deutschland schrieben zuerst Winkler[6]) und Heldt,[7]) in Frankreich Rivot & Chatenay[8]) und besonders Fremy[9]) der Thonerde eine hervorragende Rolle zu.

Winkler erkennt die Richtigkeit der Theorie von Fuchs für den Romancement an, für den Portlandcement stellt er jedoch eine neue Ansicht auf.

In dem gebrannten Portlandcement sei schon ein Silicat, bestehend aus 3—4 Aeq. Base (Kalk, Alkalien) auf 1 Aeq. Säure (Kieselsäure, Thonerde, Eisen) fertig gebildet. Es genüge nun schon das Anmachen mit Wasser, um eine Umlagerung dieser mit nur geringer Affinität zusammengehaltenen Verbindungen herbeizuführen, so dass dieselben zerfielen in freien Aetzkalk und in Verbindungen zwischen Kieselsäure und Kalk, und Thonerde und Kalk.

Seine weiteren Untersuchungen, die er an Gemischen von reiner Thonerde und Kalk anstellt, führen ihn zu der Meinung, dass auch die Thonerde eine wichtige Rolle bei der Erhärtung spiele.

In Bezug auf seine Theorie des Zerfallens der im Feuer gebildeten Verbindungen, der sich in der Hauptsache auch Michaëlis anschliesst, findet Winkler einen entschiedenen Gegner an Feichtinger; nachdem von beiden Seiten noch verschiedene Arbeiten[10]) über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind, „schliesst der Streit damit, dass ein jeder bei seiner Meinung beharrt.“ —

In seinem Werke: „Die hydraulischen Mörtel etc.“ erkennt Michaëlis den von Winkler gemachten Unter-

[6]) A. Winkler, Journ. f. pr. Chem., Bd. 67, S. 444.
[7]) Heldt, Journ. f. pr. Chem., Bd. 94, S. 129 u. 202.
[8]) Rivot & Chatenay, Compt. rend., Bd. 43. S. 302.
[9]) Fremy, Compt. rend., Bd. 60, S. 993.
[10]) Winkler, Chem. Centralblatt 1858, No. 31.
„ Dingl. polyt. Journ., Bd. 175, S. 208.
Feichtinger, Dingl. polyt. Journ., Bd. 174, S. 437.
„ „ „ „ Bd. 176, S. 378.

schied zwischen Roman- und Portlandcement an, wonach ersterer einen Theil des Kalkes frei enthält, letzterer aber nicht. Für die Romancemente lässt er die Theorie von Fuchs gelten, dagegen nimmt er an, dass der Portlandcement aus Kalk- und Thonerdesilicat besteht; und durch die Thatsache, dass erhärteter Cement, nochmals gebrannt, sein Hydratwasser abgiebt und die Fähigkeit zu erhärten wieder erlangt, wird er zu der Ansicht geleitet, „dass das Erhärten des Portlandcementes einfach auf einer chemischen Bindung von Wasser beruhe. Nebenbei wirkten noch andere, weniger wichtige Prozesse, so zerfielen die Kalkaluminate in freien Kalk und weniger basische Aluminate; die Kalk- und Alkalisilicate würden durch die Kohlensäure zersetzt in kohlensauren Kalk und freie Kieselsäure, welche sich als Verkittungsmittel zwischen die Cementtheilchen lagere.“ —

In Frankreich stellten Rivot und Chatenay die Theorie auf, dass sich bei dem Erhärten des Cementes Kalksilicat und Aluminat bilden, die jedes 6 H_2O aufnehmen. Dieser Ansicht schliesst sich auch Fremy an, doch behauptet er, dass die Aluminate und Silicate verschiedene Rollen spielen. Die Kalkaluminate binden das Wasser und geben dabei Kalk ab, welcher sich mit den Silicaten verbindet und die Erhärtung bewirkt. So ist, nach seiner Meinung, das Kalkaluminat „das wesentlichste Agens“ bei der Erhärtung. 3 Jahre später[11]) stösst er diese Theorie wieder um, er lässt die Aluminate gänzlich in den Hintergrund treten und stellt die Theorie auf: „Ein hydraulischer Cement besteht aus 2 Theilen, nämlich aus Puzzolanen und aus freiem Kalk, folglich wird das Erhärten eines hydraulischen Cementes immer durch einen puzzolanischen Vorgang hervorgerufen.“

In neuester Zeit hat Frühling[12]) umfassende Versuche über die Wirksamkeit der Thonerde angestellt. Er geht noch einen Schritt weiter und spricht der Kieselsäure

[11]) Fremy, Compt. rend., Bd. 67, S. 1205.

[12]) Frühling, Thonindustrie-Zeitung, Jahrgang 7, No. 18 u. 19.

jeden Einfluss auf den Erhärtungsprozess ab, denn er kommt im Verlauf seiner Untersuchungen zu der Ansicht, „dass ein abbindender Cement, den man nach dem Abbinden ohne Gefahr des Zerfallens unter Wasser versenken kann, wohl ohne Kieselsäure, nicht aber ohne Thonerde herzustellen ist.“

Gegenüber diesen Theorien, welche allein die chemische Seite bei der Erhärtung in Betracht ziehen, haben in den letzten Jahren andere Veröffentlichungen (Knapp)[13]) daran erinnert, dass die Erhärtung im Endergebniss kein rein chemischer, sondern ebenso sehr ein mechanischer Vorgang sei. Nach den Versuchen von Knapp und Schott[14]) sind die Hauptbedingungen zum Erhärten eines Mörtels:

1. der Grad der Zertheilung, das Korn, denn Portlandcement in Sandform erhält selbst nach Monaten nur losen Zusammenhang, während er, staubfein zerrieben, nach mehreren Tagen steinhart wird;
2. die Raumerfüllung des Cementpulvers, denn der Mörtel wird um so härter, je dichter sich die einzelnen Theilchen lagern;
3. der Hitzegrad beim Brennen;
4. die Menge des Wassers, und zwar, je langsamer dessen Bindung erfolgt, um so härter wird der Mörtel. —

Erdmenger[15]) und Hauenschild[16]) sind bei ihren Arbeiten über die Cementhärtung zu einer von den übrigen Theorien gänzlich verschiedenen Ansicht gelangt,

---

[13]) Knapp, Dingler's polyt. Journ., Bd. 202, S. 513. — Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 von A. W. Hoffmann, Bd. III, Abth. 1, S. 566.

[14]) Schott, Dingler's polyt. Journ., Bd. 202, S. 434.

[15]) Erdmenger, Thonindustriezeitung 1879, No. 1, 19, 20, 49.
„ „ 1880, No. 1—42.
„ „ 1881, S. 96, 228, 335, 340.

[16]) Hauenschild, Wagner's Jahresbericht 1881, S. 539.

welche das Vorhandensein einer chemischen Reaction gänzlich verwirft und nur der mechanischen Wirkung Rechnung trägt. Dieselben behaupten, dass die durch Wasseraufnahme beim Anmachen des Cementes entstandenen Hydrate der Kiese lsäure, der Thonerde und desEisenoxydes in ihrer Eigenschaft, „als echte Colloidsubstanzen, ohne in eine formelhafte Verbindung zum Kalk zu treten," die Verkittung bewirken. Diese Verkittung stellt sich Erdmenger in folgender Weise vor: „In dem Portlandcemente findet sich eine glasige, amorphe Substanz, die durch Wassereinwirkung Gallertconsistenz annimmt. Der bei hoher Temperatur gebrannte Kalk kann bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen, sondern er fängt an, in feine Theilchen zu zerfallen und sich aufzublähen. Diese Aufquellung ist ein rein mechanischer Vorgang. Das Wasser giebt freilich den Anreiz dazu, aber es wird nur in wenigen Prozenten von dem Kalk chemisch gebunden. Diesen in der Hauptsache trockenen Quellungsprozess macht der Kalk auch im Portlandcement durch. Die Gallerte kommt durch Wasseransaugung zum Gerinnen, d. h. Abbinden. Das allmälig aufquellende Kalkpulver knetet und drückt die Gallerte von allen Seiten zusammen und drängt sie so dazu, alle Poren zu schliessen und eine wachsend dichtere Verfilzung und damit steinartige Masse zu bilden." Nach dieser Ansicht müsste man den Cement gleich nach dem Brennen verwenden, denn wenn derselbe nach seiner Fertigstellung noch einige Zeit auf Lager liegt, hätte doch der in ihm enthaltene Kalk, gereizt durch die Feuchtigkeit der Luft, Veranlassung genug, allmälig aufzuquellen, sodass diese für die Erhärtung geforderte Fähigkeit schon abhanden gekommen wäre, ehe der Cement überhaupt zur Verwendung gelangt. Andrerseits bemerkt man beim Anmachen eines Cementes mit Wasser in den ersten Stadien der Abbindung keineswegs einen gallertartigen Zustand der Masse, wie er nach obiger Theorie vorhanden sein müsste, sondern der Cement zeigt stets eine körnige Structur. —

Im Jahre 1883 veröffentlichten Landrin [17]) und Le Chatelier [18]) eine Reihe von Versuchen, welche mit den vom Verfasser angestellten zum Theil übereinstimmen. Landrin stellte sich chemisch reine, trockene Kieselsäure dar, vermischte dieselbe mit dem ein-, zwei- und dreifachen ihres Gewichtes mit Kalk und fand, dass diese Gemische mit Wasser abbinden. Aus diesen und andern ähnlichen Versuchen mit Kieselguhr, Gaize und Calcaire du Theil folgert der französische Forscher:

„Die Kieselsäure kommt in einer Modification vor, die sie befähigt, mit Kalk unter Wasser abzubinden. Diese sogenannte hydraulische Kieselsäure ist die Ursache der Erhärtung der Mörtel. Das Kalkaluminat bestimmt zwar in gewissen Fällen die Abbindung der Mörtel, wie es auch der Gyps thun könnte, es kann aber nicht zur endlichen Erhärtung beitragen, auf Grund seiner Löslichkeit. Wenn diese Löslichkeit keine augenblickliche ist, erleichtert jedenfalls das Kalkaluminat im Moment des Untertauchens unter Wasser die innige Vereinigung der hydraulischen Elemente, hindert das Wasser in die Masse des Mörtels einzudringen und unterstützt folglich die langsame Wirkung und Gegenwirkung des Kalkes und der hydraulischen Kieselsäure."

Um nun festzustellen, wie viel Kalk mit der Kieselsäure in Verbindung tritt, macht Landrin folgenden Versuch: Er bringt eine abgewogene Menge Kieselsäure in 100 cbcm Kalkwasser von bekanntem Kalkgehalt. Es zeigt sich, dass die Kieselsäure die Eigenschaft hat, dem Kalkwasser den Kalk bis zu einem gewissen Maximum zu entziehen. Durch die Bestimmung dieses Maximums glaubt er ein Mittel in der Hand zu haben, auf die chemische Constitution des entstandenen Kalksilicates schliessen zu können, für welches er die Formel $3\,Si\,O_2$, $4\,Ca\,O$ aufstellt.

---

[17]) Landrin, Compt. rend., Bd. 96, S. 156, 379, 841.

[18]) Le Chatelier, Compt. rend., Bd. 96, S. 255, 1056.

Dieser Versuch, der aber wohl schwerlich mit den im abbindenden Cemente stattfindenden Prozessen übereinstimmt, beweisst, dass auch Landrin der schon von vielen Chemikern als fruchtlos erkannten Idee huldigt, den Erhärtungsvorgang in den Rahmen einer chemischen Formel zu zwängen. „Die Hydraulicität kann eben nicht von dem Vorhandensein eines bestimmten Silicates abhängig gemacht werden; es können vielmehr sehr verschieden constituirte Silicate bei der Erhärtung auftreten."

Le Chatelier hat Studien über die Uebersättigungs-Erscheinungen gemacht und wendet diese auf Kalkaluminat an. Er findet, dass geglühte Kalkaluminate, mit einem Ueberschuss von Wasser behandelt, löslich sind und dass derartige Lösungen, sich selbst überlassen, ihre gesammte Thonerde und einen Theil ihres Kalkes ausfallen lassen als krystallisirtes, wasserhaltiges Kalkaluminat von schwankender Zusammensetzung.

Weiterhin berichtet Le Chatelier: „Wenn man zu einem Volum einer beliebigen Thonerdelösung ein gleiches Volum Kalkwasser hinzufügt, so beginnt der Niederschlag nach Verlauf einiger Secunden. Derselbe besteht aus kleinen Krystallbüscheln, welche der Formel Al_2O_3, 4 Ca O + 12 H_2O entsprechen und welche mit denjenigen identisch sind, die sich während des Abbindens der Thonerdecemente bilden."

„Wenn man nun," fährt derselbe Autor fort, „die Rolle der Uebersättigungs-Erscheinungen beim Abbinden der untereinander so verschiedenen Cemente klar gelegt hat, würde man mit Recht diese Thatsache verallgemeinern und sie durch einfachen Analogieschluss auf die gewöhnlichen Kalkcemente ausdehnen können."

Schon frühere Theorien (Feichtinger) haben bewiesen, dass die Menge des chemisch gebundenen Wassers vor Beendigung der Erhärtung ein Maximum erreicht hat, von welchem Punkte ab dieselbe ziemlich constant bleibt.

Wenn sich nun in dem abbindenden Cemente eine übersättigte Thonerdelösung gebildet hat und wenn diese dann mit dem Kalk zusammen kommt, so müsste doch bei der Bildung des Kalkaluminats wieder Wasser abgegeben werden, folglich müsste der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser sich am Schluss der Erhärtung verringert haben, was mit den Versuchen von Feichtinger im Widerspruch steht.

Im Anschluss an diese genannten Theorien sind die nachstehenden Versuche und Beobachtungen zunächst zu dem Zwecke unternommen, um einigen Aufschluss geben zu können über die Rolle, welche die einzelnen Bestandtheile des Cementes bei seiner Erhärtung spielen.

Die zahlreichen Ansichten, welche seit Fuchs zu Tage getreten sind, betonen in der Mehrzahl die Wirksamkeit der Kieselsäure bei der Erhärtung. Ich habe desshalb zunächst festzustellen versucht, unter welchen Verhältnissen die Kieselsäure zu der Erhärtung beiträgt. Letzteres glaubte ich dadurch zu erreichen, dass ich reine Kieselsäure mit reinem Kalk unter Wasserzusatz zusammenmischte und das Gemisch zum Erhärten an der Luft liegen liess.

Die zu diesen Versuchen verwendete Kieselsäure wurde dargestellt durch Fällen einer Wasserglaslösung mittelst Salzsäure, und der Kalk durch Löschen von gebranntem carrarischem Marmor mit nur so viel Wasser, dass ein staubfeines Pulver resultirte.

Diese beiden chemisch reinen Substanzen, habe ich, wie untenstehende Versuche ergeben, in den verschiedensten Verhältnissen und unter den verschiedensten Bedingungen miteinander gemischt. Ich ging dabei von dem Verhältniss aus, welches ich als Mittel von 11 Portlandcement-Analysen erhielt, nämlich $SiO_2 : CaO = 7 : 18$ Gewichtstheile.

Da die angewendete Kieselsäuregallerte 89,3 % Wasser, der Kalk aber 32 % Wasser enthielten, so musste ich statt

7 und 18 Gewichtstheile 65 und 24 Gewichtstheile miteinander mischen. Demnach bestand die erste Versuchsreihe aus Gemischen von

	$SiO_2 + H_2O$	$Ca(OH)_2$
I	65 Gewichtsth.	24 Gewichtsth.
II	65 „	20 „
III	65 „	16 „
IV	65 „	12 „
V	65 „	8 „

Diese 5 Proben blieben, in kleine Kasten gegossen, 24 Stunden offen an der Luft liegen; nach dieser Zeit zeigte sich, dass sie sämmtlich abgebunden hatten; die eigentliche Erhärtung war freilich eine ungenügende, jedenfalls in Folge des zu hohen Wassergehaltes, durch welchen die einzelnen Theilchen zu sehr verschwemmt wurden.

Aus diesen Versuchen den Schluss zu ziehen, dass Kieselsäure und Kalk abbinden, ist nicht zulässig, denn es ist anzunehmen, dass der gewisse Zusammenhang, welchen die an der Luft liegen gelassenen Proben nach 24 Stunden erhalten haben, auch durch Austrocknen hervorgerufen sein kann. Um dieses Letztere zu vermeiden, werden die Proben einer neuen Versuchsreihe sofort nach dem Guss unter eine dichtschliessende Glasglocke über Wasser gestellt.

Ausserdem ist aber auch das Mischungsverhältniss von $SiO_2 : CaO$ geändert, denn obige Proben waren nach ca. 5 Wochen zum Theil auseinander gefallen, ein Beweis, dass der Kalkgehalt noch nicht der richtige war; Kieselsäuregallerte und Kalk sind deshalb bei den weitern Versuchen nach ihren Mol. Gew. miteinander gemischt.

	$SiO_2 + H_2O$	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	$^1/_{10}$ Mol.
II	1 „	$^1/_8$ „
III	1 „	$^1/_4$ „
IV	1 „	$^1/_2$ „
V	1 „	1 „
VI	1 „	2 „
VII	1 „	3 „
VIII	1 „	4 „

Nachdem diese Proben 24 Stunden unter der Glasglocke gelegen hatten, bemerkte man, dass Probe I gar nicht abgebunden hatte, Proben V—VIII stark aufgetrieben waren, Proben II—IV dagegen hatten abgebunden und zeigten auch eine ziemliche Erhärtung: selbst nach 50 Tagen hatten sie ihren Zusammenhang behalten. Da aber auch diese Proben noch keine genügende Erhärtung aufwiesen, glaubte ich den Grund dafür in dem zu grossen Wassergehalte suchen zu müssen. Die Kieselsäuregallerte wird daher vor der Benutzung bei 110° C getrocknet, und dann erst mit dem Kalkpulver zusammengerieben und mit möglichst wenig Wasser angemacht. Auf diese Weise erreichte ich einen doppelten Vortheil, erstens wurde der Wasserüberfluss vermieden, zweitens aber gelang es auch, die Mischung zwischen der trocknen Kieselsäure und dem Kalk viel inniger herzustellen, als es bei der Kieselsäuregallerte möglich war: das Resultat, welches ich durch die unter diesen Bedingungen angestellten Proben erhielt, entsprach vollständig den Erwartungen.

Es wurden gemischt:

	SiO_2	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	2 Mol.
II	1 „	1 „
III	1 „	$^1/_2$ „
IV	1 „	$^1/_4$ „
V	1 „	$^1/_8$ „
VI	1 „	$^1/_{16}$ „

Alle 6 Probestücke, sofort nach dem Guss unter eine Glocke gebracht, hatten nach ca. 12 Stunden abgebunden und erhärteten. Nach 14 Tagen waren II und III so hart geworden, dass sie vom Fingernagel nicht mehr angegriffen wurden.

Geht man in der Verringerung des Wassergehaltes noch weiter und glüht man die Kieselsäure vor der Benutzung 6 Stunden lang in der Muffel eines Windofens, reibt sie dann mit dem Kalk zusammen in den Verhältnissen

	SiO_2	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	1/2 Mol.
II	1 „	1 „
III	1 „	2 „

und macht das Gemenge mit wenig Wasser an, so bemerkt man auch an diesen Proben eine Abbindung. Allerdings geht dieselbe viel langsamer vor sich als bei den früheren Proben, und erst nach 14 Tagen konnten die Gussstücke Anspruch auf Erhärtung machen. Noch langsamer banden die Proben ab, wenn man zu ihrer Herstellung statt der künstlich dargestellten Kieselsäure feingeschlemmten Feuerstein (99,8 % SiO_2) anwendet.

	Feuerstein	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	1 Mol.
II	1 „	1/2 „
III	1 „	1/4 „
IV	1 „	1/8 „

Diese Gemische haben erst nach ca. 50 Tagen eine annehmbare Härte erreicht.

Als Abschluss dieser Versuche ist noch eine Reihe von Proben anzuführen, die ich herstellte durch Mischen von Kieselsäuregallerte und Kalk im Verhältniss ihrer Mol. Gew., denen ich aber noch so viel reinen Sand zusetzte, als der Summe der übrigen festen Bestandtheile entsprach.

	$SiO_2 + H_2O$	$Ca(OH)_2$	Sand
I	1 Mol. od. 5 Gewichtsth.	1/2 Mol. od. 3 Gewichtsth.	8 Gewichtsth.
II	1 „ „ 5 „	1 „ „ 6 „	5 1/2 „
III	1 „ „ 5 „	1 „ „ 6 „	11 „
IV	1 „ „ 5 „	1 „ „ 6 „	22 „
V	1 „ „ 5 „	1 „ „ 6 „	33 „
VI	1 „ „ 5 „	1 „ „ 6 „	44 „

Ich glaubte durch den Gehalt an Sand den Proben ein festes Skelett zu geben, in welches sich das Gemisch von Kieselgallerte und Kalk festsetzte. Diese Vermuthung wurde auch durch das Resultat bestätigt, denn sämmtliche Proben banden ab und zeigten nach 50 Tagen eine sehr starke Erhärtung.

Diese bis jetzt angeführten Versuche, bei welchen die Kieselsäure unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Kalk zusammengebracht ist, liefern einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Fuchs'schen Theorie, dass die Kieselsäure wesentlich zur Erhärtung beiträgt. Zugleich zeigen sie aber auch, dass dieser Prozess noch von anderen Verhältnissen abhängig ist: so von dem Zusatz und der Menge des Kalkes, von der Dichte und der möglichst innigen Mischung der angewandten Materialien und von dem Wassergehalt der Gemische. Ehe ich jedoch auf diese Verhältnisse, die weiter unten Erwähnung finden werden, näher eingehe, will ich versuchen, die Wirksamkeit eines andern Hauptbestandtheiles des Portlandcementes, der Thonerde, zu prüfen. Zur Lösung dieser Aufgabe habe ich dieselben empirischen Versuche angestellt, wie sie oben von der Kieselsäure beschrieben sind.

Die erste Versuchsreihe bestand aus Proben, die durch Mischen von reiner Thonerdegallerte (erhalten durch Fällen einer Alaunlösung durch Ammoniak) und Kalk nach Verhältniss der Durchschnittswerthe von 11 Portlandcementanalysen dargestellt waren. Die Proben werden in kleine Kasten gegossen und bleiben zum Erhärten offen an der Luft liegen.

	$Al_2O_3 + aq$	$Ca(OH)_2$
I	48 Gew.-Th.	24 Gew.-Th.
II	48 „	16 „
III	48 „	12 „
IV	48 „	8 „

Nachdem diese Gemische 8 Tage lang an der Luft gelegen hatten, zeigten sie sich nicht im mindesten abgebunden. — Mischt man die Thonerdegallerte mit dem Kalk nach Verhältniss ihrer Mol. Gew.:

	$Al_2O_3 + aq$	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	1 Mol.
II	1 „	2 „
III	1 „	4 „
IV	1 „	8 „
V	1 „	16 „

und bringt die Proben, wie oben angegeben, unter eine Glasglocke, so binden sie auch jetzt nicht ab, und selbst nach 50 Tagen sind sie noch so teigartig, als beim Anmachen. Da auch hier wieder der hohe Wassergehalt der Erhärtung hinderlich sein konnte, so habe ich die Thonerde vor der Verwendung bei 110° C. getrocknet.

	Al_2O_3	$Ca(OH)_2$
I	1 Mol.	1 Mol.
II	1 „	2 „
III	1 „	3 „
IV	1 „	4 „

Die Verringerung des Wassergehaltes und die in Folge dessen erhaltene Möglichkeit, eine innigere Mischung herzustellen, zeigten sich auch hier von Erfolg gekrönt, denn obige 4 Proben haben nach Verlauf von 24 Stunden abgebunden und sind nach 12 Tagen erhärtet. Als ich jedoch den Wassergehalt noch mehr verringerte, indem ich die Thonerde durch Glühen aus Ammoniakalaun gewann, und sie dann mit Kalk zusammenrieb, banden diese Gemische gar nicht ab.

Die in dieser Art angestellten Versuche ergaben in Bezug auf die Wirksamkeit der Thonerde meist negative Resultate; anders jedoch gestalteten sich die Letzteren, wenn ich die Proben nach der von Frühling angegebenen Methode anfertigte: nämlich so, dass ich die betreffenden Substanzen erst im Mörser zusammenrieb, sie dann in eine Patrone aus Filtrirpapier füllte und das Ganze darauf unter Wasser brachte.

Auf diese Weise habe ich Gemische dargestellt von

I . . . 1 Th. Thonerdengallerte u. 1 Th. Kalk.
II . . . 1 Th. getrocknete Thonerde u. 1 Th. Kalk.
III . . . 1 Th. Thonerde u. 1 Th. Kalk (beide zusammen im Tiegel geglüht).

Sämmtliche Gemische haben nach kurzer Zeit abgebunden. No. I nur schwach, II dagegen sehr stark und III unter bedeutender Wärme-Entwicklung. Die letzte Probe zerfiel aber später wieder. —

Dass diese Versuche nach der Frühling'schen Methode bessere Resultate erzielten, als die oben angegebenen, kann nur darin seinen Grund haben, dass bei ersteren der Wasserzutritt ein gleichmässigerer ist, da die Papierhülle einen Ueberschuss von Wasser verhindert, und zugleich auch durch einen, wenn auch geringen Seitendruck die einzelnen Bestandtheile fester aneinander presst, so dass sie sich besser verkitten können. —

Aus diesen Versuchen ist der Schluss zu ziehen, dass die Ansicht von Winkler, Heldt und Fremy, nach welcher die Thonerde allein die Trägerin der Erhärtungs-Erscheinungen sei, nicht zutreffend ist, denn ich habe gefunden, dass wirklich erhärtende Producte nur die aus SiO_2 und CaO bestehenden Proben lieferten, dass aber die aus Thonerde und Kalk bestehenden zwar bedeutend schneller abbanden, aber nicht so stark erhärteten oder später wieder zerfielen. —*)

Ebenso sind auch die Beobachtungen, die Frühling in Folge seiner Versuche gemacht hat, nicht ganz richtig, denn er behauptet, dass Kieselsäure und Kalk in Patronen unter Wasser gebracht nicht abbinden. Ich habe

I . . . . 1 Th. Kieselgallerte und 1 Th. Kalk,
II . . . . 1 Th. getrocknete SiO_2 u. 1 Th. Kalk,
III . . . . 1 Th. SiO_2 und 1 Th. Kalk (beide zusammen im Tiegel geglüht)

miteinander gemischt, in Patronen gefüllt und unter Wasser gebracht und ich fand, dass die getrocknete und die geglühte Kieselsäure, entgegen der Ansicht von Frühling, mit Kalk abbinden und erhärten, wenn man das betreffende Gemisch nur

*) Diesen mit chemisch reinen Substanzen angestellten Versuchen möge hier gleich eine Beobachtung angefügt werden, welche an einem äusserst thonerdereichen Cemente gemacht ist.

War derselbe mit Wasser angemacht und wurde sofort nach dem Anmachen unter Wasser gebracht, so band er auch sogleich kräftig ab, während ein kieselsäurereicher Cement längere Zeit zum Abbinden gebrauchte.

längere Zeit in der Patrone lässt, damit das Wasser die einzelnen Bestandtheile nicht zu vorzeitig auseinander schwemmen kann. Das Gemisch aus Kieselgallerte und Kalk band schneller ab und nahm auch eine bedeutende Härte an.

Um die Wirkung von Kieselsäure und Thonerde ohne Zusatz von Kalk aufeinander zu prüfen, habe ich diese beiden Substanzen unter denselben Bedingungen miteinander gemischt, wie es oben für Gemische aus Thonerde und Kalk und Kieselsäure und Kalk angegeben ist. Diese Versuche haben aber nur negative Resultate geliefert, sodass anzunehmen ist, dass SiO_2 und Al_2O_3 während der Erhärtung nicht aufeinander einwirken. —

Die vorstehenden Versuche berechtigen zu der Folgerung, dass die Kieselsäure und die Thonerde als solche, zu der Erhärtung der Cemente beitragen, dass vor Allem die Kieselsäure die nachhaltige Erhärtung bewirkt, während die Thonerde das erste Abbinden verursacht. Durch diese Schlussfolgerung fallen die in der Einleitung dieser Arbeit erwähnten Theorien von Fuchs und Feichtinger, welche die Hauptwirkung beim Erhärten der Kieselsäure allein zuschreiben, und die Ansichten von Winkler, Heldt, Fremy und Frühling, durch welche vor Allem die Wirksamkeit der Thonerde betont wurde, alle in die eine einzige zusammen, dass eben beide Substanzen an der Erhärtung theilnehmen, wenn nur die übrigen nothwendigen Bedingungen dazu gegeben sind. Als Letztere wurden schon im Verfolg der obigen Versuche angegeben:

die Wirkung und Menge des Kalkes,
die Dichte und möglichst innige Mischung } der Materialien,
der Wasserzusatz,
die Alkalien. —

In Betreff des ersten Punktes ist zu bemerken, dass der Kalk in den Cementen eine doppelte Rolle spielt;

einmal ist er direct bei der Erhärtung wirksam, durch Bindung mit Kieselsäure und Thonerde, andererseits aber schützt er auch die neu gebildeten Verbindungen, indem er an der Oberfläche kohlensauren Kalk bildet.

Bei dem Studium der einschlägigen Literatur macht man die eigenthümliche Beobachtung, dass die einzelnen Autoren sich stets bemüht haben, zu bestimmen, ob Kalk mit Thonerde oder mit Kieselsäure in Verbindung tritt; nur selten aber findet man angegeben, in welchen Mengen der Kalk an diesen Verbindungen Theil nimmt. Ueber diesen letzteren Punkt geben die obigen Mischungsversuche einen wichtigen Aufschluss, denn sie beweisen, dass die Menge des Kalkes, um Erhärtung hervorzurufen, nur sehr gering zu sein braucht. Nach den bekannten Mittelwerthen aus 11 Portlandcementanalysen kommen auf 7 Gewichtstheile SiO_2 und 3 Gewichtstheile Al_2O_3 18 Gewichtstheile Kalk. Die in diesem Verhältniss angestellten Proben haben zwar abgebunden, allein ihre Härte steigerte sich mit der Verringerung des Kalkgehaltes, sodass Gemische, in denen auf 1 Mol. SiO_2 nur $^1/_{16}$ Mol. Kalk kam, noch gut erhärtete Produkte lieferten. Auch die weiter unten angegebenen Analysen werden beweisen, dass nur ein äusserst geringer Theil des Kalkes mit SiO_2 resp. Al_2O_3 in Verbindung tritt. Es folgt daraus, dass von den in den (durch die obigen Versuche dargestellten) Cementen enthaltenen Kalkmassen ein grosser Theil garnicht wirksam, sondern als Ballast hinderlich ist, indem er ein Treiben des Cementes veranlassen kann. —

Die zweite für die Erhärtung günstige Eigenschaft des Kalkes ist die, dass er sich in Calciumcarbonat umwandelt. Diese Umwandlung vollzieht der an der Oberfläche der Cementschichten liegende Kalk durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft. Dadurch überzieht ein fester Mantel von Kalkcarbonat die Cementstücke, der sie schützt gegen den Einfluss des Wassers, in welchem ein Theil des Cementes löslich ist. —

Die übrigen Folgerungen, welche gemäss den Mischungsversuchen als Bedingungen für die Erhärtung festgestellt sind, gehen stets mit einander Hand in Hand, nämlich die Dichte und innige Mischung der Materialien und der Wasserzusatz. Man erkennt diese Bedingungen auf Grund obiger Versuche zuerst bei den Gemischen aus Kieselsäure und Kalk.

Wendet man die erstere als Gallerte mit 89 % Wasser an, so ist sie zwar in dem Zustande, in welchen sie vom Kalk am leichtesten angegriffen werden kann.

Das Gemisch bindet auch ab, jedoch man erhält als Endprodukt bei weitem weichere Proben, als jene sind, die man hergestellt hat, indem man die SiO_2 trocknet, fein pulverisirt, mit Kalk innig vermischt und mit wenig Wasser anmacht.

Die Materialien beider Versuche sind genau dieselben, der Unterschied im Endergebniss beider kann also nur durch äussere Bedingungen hervorgerufen sein.

Schon das Aussehen der Proben beweist dieses! Betrachtet man das Gemisch der Gallerte mit dem Kalk durch die Loupe, so bemerkt man in einer opaligen, weissen Grundmasse hier und dort kleine, gelblichweisse Calciumhydroxydkörner, ein Beweis, dass beide Bestandtheile. Kieselsäure und Kalk, nicht genügend gemischt sind. Eine Gallerte und einen pulverförmigen Körper in eine innige Mischung zu bringen, ist nicht möglich; trocknet man jedoch die Gallerte, so vermindert man den Wassergehalt und vermehrt die Dichte des Materials, folglich wird auch die Mischung eine innigere und gleichmässigere; also müssen auch derartige Proben, wie es die Versuche zeigten, besser erhärten.

Glüht man die Kieselsäure vor dem Gebrauch, so erhält man die obigen drei Bedingungen in noch ausgeprägterer Form. Der Wassergehalt ist gleich Null, die Dichte des Materials hat ihr Maximum erreicht und die Mischung ist eine möglichst innige. Derartige Proben müssen also, wie

es auch die Versuche bewiesen haben, ganz vorzügliche harte Producte liefern; dass sie sehr langsam abbinden ist dadurch begründet, dass die geglühte Kieselsäure durch den Kalk bei weitem schwerer angegriffen wird, als die gallertige. Noch augenscheinlicher tritt die Nothwendigkeit jener 3 Bedingungen zur Erhärtung bei den Versuchen mit Thonerde hervor. Bringt man diese als Gallerte mit Kalk zusammen, so erhärten die Gemische garnicht, trocknet man sie aber vorher bei 110° C., so werden die Producte hart.

Diese Härte wird sowohl für die Thonerde-, als auch für die Kieselsäuregemische noch gesteigert, wenn man die einzelnen Substanzen erst trocken zusammenreibt, dann in Papierpatronen füllt und unter Wasser bringt. Der gleichmässige Zutritt des Wassers und der geringe Druck, den die Hülle auf die einzelnen Theilchen ausübt, sind also auch von wesentlichem Einfluss auf die Erhärtung. —

Die letzte Folgerung, zu der die oben angeführten Versuche berechtigen, bezieht sich auf die Wirksamkeit der Alkalien. Da fast alle Proben ohne die Letzteren abgebunden haben und mehr oder weniger erhärtet sind, kann man wohl annehmen, dass die Alkalien an sich für den Erhärtungsprozess keine nothwendige Bedingung sind. Wohl aber dienen sie dazu, beim Brennen des Cementes das Sintern zu erleichtern, und beim Einlegen des Cementes in Wasser treten sie ihren Platz an den Kalk ab und gehen in Lösung. —

Nach dem bisher Gesagten kann man also behaupten, dass, wenn die nöthigen Bedingungen der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien und des geringen und gleichmässigen Wasserzusatzes innegehalten sind, dass dann die Kieselsäure ebenso wie die Thonerde die Erhärtung verursachen, indem beide mit Kalk eine gewässerte Verbindung eingehen. Es war daher eine weitere Aufgabe, festzustellen, ob jene in der Einleitung angedeutete Ansicht die richtige ist, dass sämmtliche Bestandtheile der Cement-

masse an dieser chemischen Neubildung Theil hätten, oder ob nur ein gewisser Prozentsatz der vorhandenen Kieselsäure und Thonerde mit Kalk in chemische Beziehungen treten, ob es also zulässig ist, die Constitution des abgebundenen Cementes durch eine stöchiometrische Gleichung auszudrücken oder nicht.

Um diese neugebildeten Verbindungen zu bestimmen, habe ich die verschiedensten Wege zur Analyse der abgebundenen Cemente eingeschlagen; es stellte sich stets darin eine grosse Schwierigkeit heraus, das gebildete Silicat resp. Aluminat zu isoliren, denn ich fand, wie sich weiter unten ergiebt, dass schon ein zu grosser Ueberschuss von Wasser im Stande war, die gebildeten Verbindungen zu zersetzen. —

Zu der ersten Analyse, welche ich anstellte, wurde ein 50 Tage altes, gut erhärtetes Probestück aus den oben angeführten Versuchen verwendet, welches ein Gemisch darstellte von Kieselsäuregallerte und Kalk, nach Verhältniss ihrer Mol. Gew. 1 : $^1/_2$. Ich ging bei der Analyse von dem Gedanken aus, den freien Kalk, der nicht chemisch thätig gewesen, zu bestimmen. Letzteres suchte ich dadurch zu erreichen, dass ich den fein geschabten, bei 110 ° C. getrockneten Cement mit einer 20 %-igen Zuckerlösung lange Zeit kalt schüttelte. Der Kalk verbindet sich mit dem Zucker zu dem einbasischen Kalksaccharat $C_{12} H_{22} O_{11} + Ca O$, welches im Wasser löslich ist.

Die von dem Cement abfiltrirte Lösung wird mit oxalsaurem Ammon behandelt; es fällt der Kalk als Oxalat aus, und es ergiebt sich ein Gehalt an 2,6 % Ca O. Der mit der Zuckerlösung behandelte Cement wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure gekocht; es hinterbleibt ein Rückstand von 46,8 % $Si O_2$, welcher also bei der Abbindung chemisch nicht in Thätigkeit getreten ist. Die salzsaure Lösung wird eingedampft und wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure behandelt; es resultirt 1,08 % lösliche Kieselsäure. Diese muss also beim Abbinden des Gemisches

durch den Kalk aufgeschossen sein, d. h. mit einer gewissen Menge Kalk das Silicat gebildet haben.

Die von dieser Kieselsäurebestimmung übrig bleibende Lösung enthält nun noch den Kalk, welcher von der Zuckerlösung nicht gebunden war: er beträgt 29,5 %. In einer anderen Probe des feingeschabten und getrockneten Cementes wird die vom Kalk gebundene Kohlensäure bestimmt 3,2 %, dieselbe würde von den 29,5 % freien Kalkes 4,08 % zu Calciumcarbonat binden, sodass der Cement enthalten hat:

Kalk (mit Zuckerlösung extrahirt) . .	2,6 %
Kohlensaurer Kalk	7,28 „
Freier Kalk	25,42 „
Freie Kieselsäure	46,8 „
Gebundene Kieselsäure	1,08 „
Hydratwasser	16,82 „
	100,00 %

Das zuletzt angeführte Hydratwasser, welches, wenn auch der Cement bei 110° C. getrocknet wurde, sich noch nicht verflüchtigte, habe ich durch die Differenz bestimmt; es würde sich auf den freien Kalk und auf das neugebildete Silicat vertheilen und zwar so, dass die 29,5 % Ca O gemäss der Formel $CaO + H_2O = 9{,}5\ \%\ H_2O$ beanspruchten, und dass der Rest von 7,32 % Wasser dem gebildeten Silicat zugeschrieben werden muss. Von letzterm giebt aber die Analyse nur in einer Beziehung Kenntniss, denn sie beweist nur, das 1,08 SiO_2 zu seiner Bildung beigetragen haben, nicht aber zeigt sie uns, wie viel Kalk gebunden ist.

Um nun diesen in dem neugebildeten Silicate enthaltenen Kalk zu bestimmen, wurde ein anderer Weg zur Analyse des Cementes eingeschlagen. Von der Voraussetzung geleitet, dass Kohlensäure den freien Kalk als Carbonat abscheidet, glaubte ich, dass der dann übrig bleibende Kalk der an Kieselsäure gebundene wäre. Die Analyse wurde folgendermassen vorgenommen:

Ich trocknete den feingeschabten Cement eines 50 Tage alten, gut erhärteten Probestückes, welches ein Gemisch darstellte von getrockneter Kieselsäure und Kalk nach Verhältniss ihres Mol. Gew. 1 : ½, bei 110° C. In einem Theil des trocknen Pulvers bestimmte ich das noch enthaltene Hydratwasser, indem ich denselben im Verbrennungsofen glühte und das entweichende Wasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohr auffing und wog. Es fanden sich 18,09 % Hydratwasser, die dem freien Kalk und dem Silicat zukommen würden. Ein anderer Theil des bei 110° C. getrockneten und feingepulverten Cementes wird in Wasser aufgeschlemmt, während zugleich mehrere Tage lang Kohlensäure in das Wasser geleitet wird. Hierdurch wurde erreicht, dass der in dem Cemente enthaltene freie Kalk mit der Kohlensäure zu doppeltkohlensaurem Kalke zusammen trat. Wenn man nun das ganze Gemisch längere Zeit kocht, so geht der doppeltkohlensaure in unlöslichen kohlensauren Kalk über.

Nach dem Kochen wird die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt und beides für sich untersucht. Die Flüssigkeit könnte nämlich durch die Zersetzung des Cementes mit Kohlensäure lösliche Verbindungen aufgenommen haben; sie wird deshalb eingedampft und wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es ergiebt sich auch ein Gehalt an 10,7 % Kieselsäure und 2,7 % Ca O. —

Der Rückstand, welcher nach dem Einleiten von Kohlensäure verblieb, wird nun bei 110° C. getrocknet: er muss enthalten:

den Kalk, an Kohlensäure gebunden,
die freie Kieselsäure und
das Silicat.

0,1185 gr. des Rückstandes werden zur Bestimmung der Kohlensäure benutzt. Letztere wird mittelst des Geisler-schen Verlustapparates vorgenommen und ergiebt

0,0305 gr. oder
24,88 % Kohlensäure.

Weitere 0,1185 gr. des Rückstandes werden zur Bestimmung der freien Kieselsäure mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, die Lösung wird abfiltrirt, und die auf dem Filter bleibende Masse, welche nur aus der freien Kieselsäure besteht, wird geglüht und gewogen; es finden sich 0.04975 gr. oder 41.96 % SiO_2. Die hiervon abfiltrirte salzsaure Lösung wird eingedampft; es lassen sich aber nur ganz geringe Spuren löslicher SiO_2 nachweisen, dagegen stellt sich der Kalkgehalt der Lösung auf 32.91 %. Gemäss dieser Analyse besteht also der nach der Kohlensäureeinleitung erhaltene, bei 110° C. getrocknete Rückstand aus:

Kohlensäure	24,88 %
Kalk	32,91 „
Freie Kieselsäure	41,96 „
Lösliche Kieselsäure	Spuren
	99,75 %.

Rechnet man nun um, wie viel Kalk die 24,88% Kohlensäure zur Bildung von Calciumcarbonat gebrauchen, so erhält man 31,9 %, folglich würde von der durch die Analyse gefundenen Kalkmenge 1.01% übrig bleiben, welches mit der nur in Spuren gefundenen löslichen Kieselsäure das Silicat gebildet hat. —

Bei dieser Analyse wurde von der Voraussetzung ausgegangen, dass ein Kalksilicat durch die Kohlensäure nicht zersetzt wird. Um letzteres zu erkennen, habe ich mir ein chemisch reines Kalksilicat dargestellt durch Fällung einer Wasserglaslösung mit Chlorcalcium. Das erhaltene Silicat wurde, wie oben, mit Kohlensäure behandelt. Als ich dann aber die Flüssigkeit von dem Rückstande filtrirte und letzteren mit Wasser auswusch, bemerkte ich, selbst nach vierzehntägigem unausgesetztem Auswaschen, stets in dem Filtrate eine Reaction auf Kalk, während zugleich der Rückstand auf dem Filter sich augenscheinlich verringerte, ein Beweis, dass das Kalksilicat schon durch überschüssiges Wasser zersetzt wird. Demnach sind auch die Resultate, welche sowohl diese als auch die mit Zucker-

lösung angestellte Analyse ergeben, nicht unbedingt richtig: das aber lässt sich aus Beiden schon ersehen und wird auch durch unten angegebene Analysen bestätigt, dass die Menge des bei der Erhärtung gebildeten Silicates sehr gering ist.

Diese angegebenen Thatsachen haben es zur Nothwendigkeit gemacht, einen Ueberschuss von Wasser bei der Analyse zu vermeiden. Bei den weitern Versuchen, die Constitution eines abgebundenen, synthetischen Cementes zu ergründen, habe ich obige Bedingungen innegehalten und bin ausserdem von folgenden Gedanken ausgegangen. Der synthetische Cement enthält:

Freie Kieselsäure,
Kalksilicat,
Freien Kalk,
Kohlensauren Kalk.

Erstere beiden können von den beiden letzten getrennt werden durch Chlorammoniumlösung, in welcher die beiden letzteren löslich sind. Man erhält durch diese Trennung das Silicat in dem Rückstande neben freier Kieselsäure, von welcher man es leicht durch Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure abscheiden kann. Die unten stehenden Analysen beweisen durch ihre übereinstimmenden Resultate, dass diese Methode Anspruch auf Richtigkeit machen darf. Die zur Analyse verwendete Chlorammoniumlösung wurde derart dargestellt, dass zu einer concentr. wässrigen Salmiaklösung so viel 90%tiger Spiritus hinzugefügt wurde, dass das Chlorammonium sich eben auszuscheiden anfing. Durch dieses Hilfsmittel ist also der schädliche Wasserüberschuss vermieden. Die Cemente, welche analysirt wurden, hatten alle dieselbe Zusammensetzung, nämlich 1 Mol. bei 110° C. getrocknete Kieselsäure und $^1/_2$ Mol. $Ca(OH)_2$, nur mit dem Unterschiede, dass

Cement a 10 Tage alt,
„ b 20 „ „
„ c 100 „ „ war.

Diese Cemente wurden möglichst fein geschabt und bei einer Temperatur von 110° C. im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Es ergiebt sich dann ein Gehalt an freiem Wasser von

a.	b.	c.
56,79 %	51,4 %	43,5 %

Um nun das in dem Calciumhydroxyd und in dem neuentstandenen Silicat noch enthaltene Hydratwasser zu bestimmen, wird ein Theil des bei 110° C. getrockneten Cementes im Platinschiffchen im Verbrennungsofen geglüht und das hierbei entweichende Hydratwasser in einem vorgelegten Chlorcalciumrohre aufgefangen und gewogen: es folgt daraus ein Gehalt an Hydratwasser von

a I.	a II.	b.	c.
8,43 %	8,03 %	13,4 %	6,08 %.

Demnach beträgt also der ganze Wassergehalt des Cementes:

a I.	a II.	b.	c.
65,22 %	64,82 %	64,8 %	49,58 %

Ein andrer Theil des bei 110° C. getrockneten Cementes wird nun zur Trennung der freien Kieselsäure und des Silicates von dem Calciumcarbonat und freien Kalk mit alkoholischer Chlorammoniumlösung im Wasserbade gekocht. Die Lösung wird öfter abgezogen, bis sie keinen Kalk mehr enthält: darauf werden Lösung (A) und Rückstand für sich untersucht. Der Letztere wird getrocknet und gewogen; man erhält alsdann:

a.		b.	c.	
I. Analyse	II. Analyse		I. Analyse	II. Analyse
45,14 %	46,18 %	47,008 %	55,13 %	44,19 %

Dieser Rückstand, welcher nur noch die freie Kieselsäure und das Silicat enthält wird mit Cl H. gekocht, es geht hierdurch das Silicat in Lösung, während die freie $Si O_2$ zurückbleibt. Filtrirt man die Lösung und wiegt die auf dem Filter bleibende Kieselsäure, so erhält man:

a.		b.	c.	
I.	II.		I.	II.
42,23 %	43,15 %	43,1 %	42,3 %	41,74 %

Das Filtrat dieses Rückstandes, welches die SiO_2 und den CaO des Silicates enthält wird zur Bestimmung der erstern eingedampft und wiederholt mit Salzsäure behandelt. Die auf diese Weise abgeschiedene SiO_2 wird auf ein Filter gebracht und abgewogen; es ergiebt sich:

a.		b.	c.	
I.	II.		I.	II.
0,96 %	0,302 %	0,608 %	0,71 %	0,3 %

Der in dem Filtrat enthaltene Kalk des neugebildeten Silicates wird, nachdem die salzsaure Lösung mit Ammoniak neutralisirt ist, mit oxalsaurem Ammon gefällt und als CaO bestimmt. Man erhält:

a.		b.	c.	
I.	II.		I.	II.
1,093 %	2,7 %	3,4 %	11,7 %	1,84 %

Die obenerwähnte Lösung a, welche durch Extraction des getrockneten Cementes mittelst Chlorammoniumlösung erhalten wurde, enthält den freien Kalk, den an CO_2 gebundenen Kalk und etwas durch Einwirkung des Salmiaks löslich gewordene SiO_2. Zur Bestimmung der letztern wird die ganze Lösung eingedampft und mit Salzsäure behandelt: die abgeschiedene Kieselsäure stellt sich auf:

a.		b.	c.	
I.	II.		I.	II.
2,18 %	1,7 %	0,4 %	0,55 %	0,87 %

Die salzsaure Lösung, welche nach dieser Abscheidung der SiO_2 noch übrig bleibt, wird, wie oben, auf Kalk untersucht; es ergiebt sich:

a.		b.	c.	
I.	II.		I.	II.
35,9 %	34,2 %	32,9 %	21,8 %	33,35 %

Eine dritte Probe des getrockneten Cementes wird zur Bestimmung der Kohlensäure benutzt. Diese Bestimmung ist nur bei dem Cement c ausgeführt, bei den übrigen Analysen ist die Kohlensäure durch Differenz bestimmt.

Der Cement c enthielt:

c II.
14.64 %

Bei den übrigen Analysen stellt sich der Gehalt an Kohlensäure auf:

a.		b.	c.
I.	II.		I.
8,35 %	9,89 %	6,292 %	16.44 %

Um ein klares Bild über die einzelnen, durch die Analysen erhaltenen Resultate geben zu können, sind dieselben zu der untenstehenden Tabelle zusammengestellt:

	a		b	c	
	I.	II.		I.	II.
Rückstand . . .	45,14 %	46,18 %	47,008 %	55,13 %	44,19 %
Lösliche SiO_2 .	2,18 %	1,7 %	0,4 %	0,55 %	0,87 %
Freier Kalk . .	35,90 %	34,2 %	32,9 %	21,8 %	33,35 %
Kohlensäure . .	8,35 %	9,89 %	6,292 %	16,44 %	14,64 %
Hydratwasser .	8,43 %	8,03 %	13,4 %	6,08 %	6,08 %
	100,00 %	100,00 %	100,000 %	100,00 %	99,13 %
Der Rückstand besteht aus:					
Freier SiO_2 . .	42,230 %	43,150 %	43,100 %	42,30 %	41,74 %
Silicat: SiO_2	0,960 %	0,302 %	0,608 %	0,71 %	0,30 %
Silicat: Ca O	1,093 %	2,700 %	3,400 %	11,70 %	1,84 %
	44,283 %	46,152 %	47,108 %	54,71 %	43,88 %

Mit den Resultaten der Analysen a I, a II, b, c II, die unter einander gut übereinstimmen (von einer genauen Uebereinstimmung kann nicht die Rede sein, da die ver-

wendeten Cemente keine durchaus homogene Masse bildeten). sind nun noch einige Umrechnungen vorzunehmen. Zunächst wurde berechnet, dass von dem freien Kalk durch die Kohlensäure gebunden waren:

a.		b.	c.
I.	II.		II.
10.62 %	12,56 %	8,008 %	18,63 %,

so dass also in den Cementen

a.		b.	c.
I.	II.		II.
18,97 %	22,45 %	14,300 %	33,27 %

Kalkcarbonat enthalten waren.

Nach dieser Umrechnung bleibt nun von dem durch obige Analysen berechneten gesammten Kalke noch übrig:

a.		b.	c.
I.	II.		II.
25,32 %	21,64 %	24,892 %	14,72 %.

Diese Mengen beanspruchen nach der Formel $CaO + H_2O$ je 1 Mol. Hydratwasser auf 1 Mol. CaO, so dass sie sich verwandeln in:

	a.		b.	c.
	I.	II.		II.
$CaO + H_2O =$	33,45 %	28,59 %	32,893 %	19,45 %

Rechnet man das von diesen Kalkmengen absorbirte Hydratwasser von dem durch die Analysen gefundenen Hydratwasser ab, so bleibt für das Silicat:

a.		b.	c.
I.	II.		II.
0,4 %	1,07 %	5,399 %	1,35 %.

Zu dem Silicate wurde auch noch die mit Chlorammonium in Lösung gegangene sog. lösliche Kieselsäure gerechnet, so dass die Gesammtmenge des Silicates beträgt:

a.		b.	c.
I.	II.		II.
4,63 %	5,77 %	9,80 %	4,36 %

Zusammenstellung der Analysen,
nach Umrechnung der einzelnen Resultate:

	a		b	c
	I.	II.		II.
Freie Kieselsäure	42,23 %	43,15 %	43,10 %	41,74 %
Kohlensaurer Kalk	18,97 %	22,45 %	14,30 %	33,27 %
Calciumhydroxyd	33,45 %	28,59 %	32,89 %	19,45 %
Silicat: bestehend aus dem eigentlichen Silicat, der lösl. Si O_2 und Wasser .	4,63 %	5,77 %	9,80 %	4,36 %
	99,28 %	99,96 %	100,09 %	98,82 %

Zu diesen Analysen ist nun noch Folgendes zu bemerken:

Der hohe Kalkgehalt, welchen die Analyse c_1 als im Rückstande befindlich aufweist, ist dadurch zu erklären, dass der getrocknete Cement nicht lange genug mit der alkoholischen Salmiaklösung behandelt ist, so dass nur ein Theil des Kalkes in die Lösung übergehen konnte. Diese Analyse ist deshalb bei der Umrechnung der einzelnen Resultate unberücksichtigt geblieben; sie ist nur mit angeführt, um die Uebereinstimmung der anderen Resultate mit denen der übrigen Analysen zu zeigen.

Ebenso ist der hohe Gehalt des Cementes b an Hydratwasser dadurch zu erklären, dass der zur Analyse verwendete Cement vorher bei 110° C. nicht genügend getrocknet ist, so dass noch ein Theil des freien Wassers darin enthalten war, welches später mit als Hydratwasser bestimmt wurde. —

Die Richtigkeit der Methode, nach welcher obige Analysen ausgeführt sind, kann dem Anscheine nach in einem Punkte angefochten werden, nämlich darin, dass sich, nach Maassgabe der Analysen, der CO_3 Ca des Cementes

in Chlorammoniumlösung lösen soll. Es würde dieser Vorgang durch die Gleichung:

$$CO_3Ca + 2Cl(NH_4) = CO_3(NH_4)_2 + CaCl_2$$

ausgedrückt werden.

Andererseits ist aber bekannt, dass kohlensaures Ammoniak den Kalk aus seinen Lösungen ausfällt. Um diese sich widersprechenden Vorgänge näher zu untersuchen, wurden noch folgende Versuche angestellt:

I. Eine mässig starke Gypslösung wird mit kohlensaurem Natrium versetzt. Man erhält dadurch einen Niederschlag von Calciumcarbonat, der sich im Ueberschuss von zugesetztem Chlorammonium klar auflöste.

II. Es wurde chemisch reiner kohlensaurer Kalk dargestellt durch Fällen von Chlorcalcium mit kohlensaurem Natrium, und bei 110° C. getrocknet. Da die Durchschnittsmenge des bei den obigen Analysen gefundenen kohlensauren Kalkes 0,3 gr ist, so wurden auch 0,3 gr des chemisch reinen Kalkcarbonates mit derselben alkoholischen Chlorammoniumlösung, wie sie bei den Analysen verwendet wurde, behandelt. Nach ca. $1^1/_4$-stündigem Kochen hatte sich der gesammte Kalk klar aufgelöst.

III. 0,3 gr desselben chemisch reinen Kalkcarbonates werden mit einer wässrigen Lösung von Chlorammonium gekocht. Nach $1^1/_2$ Stunden hat sich der ganze Kalk gelöst.

IV. Da die Salmiaklösung stets etwas freie Säure enthält, so wird dieselbe vor dem Gebrauch erst mit Ammoniak neutralisirt. Mit dieser neutralisirten Lösung werden dann wieder 0,3 gr Kalkcarbonat gekocht, und sie gehen auch jetzt klar in Lösung.

V. Wiederholt man den Versuch IV in der Art, dass man statt zu kochen, die Lösung kalt auf das Kalkcarbonat einwirken lässt, so bemerkt man auch hier, dass kohlensaurer Kalk in Chlorammoniumlösung löslich ist. Ob derselbe als Carbonat unzersetzt in Lösung geht, oder ob sich lösliches Chlorcalcium bildet, während das daneben entstehende kohlensaure Ammoniak sich durch Dissociation

wieder zersetzt, so dass CO_2 und NH_3 als Gase entweichen, wurde nicht weiter untersucht: die 5 Versuche sollten nur dazu dienen, die durch die Analysen gefundene merkwürdige Thatsache zu bestätigen, dass Calciumcarbonat in Salmiaklösung löslich ist. Nachdem also die Richtigkeit dieser Methode, die Cemente zu analysiren, festgestellt ist, wurde in derselben Art ein Kalkthonerdecement untersucht, der dargestellt war durch Mischen von 1 Mol. bei 110° C. getrockneter Thonerde und 2 Mol. Calciumhydroxyd. Nachdem der Cement ca. 5 Monate gelegen hatte, wurde er fein geschabt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ein Theil dieses getrockneten Cementes dient zur Bestimmung des Hydratwassers, durch Glühen im Verbrennungsofen und Auffangen des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohr.

Man findet auf diese Weise:

13,53 % Hydratwasser.

Ein anderer Theil wird zur Kohlensäurebestimmung mittelst des Geisler'schen Verlustapparates benutzt; es ergiebt sich:

8,68 % CO_2.

Ein dritter Theil des getrockneten Cementes wird mit der bekannten alkoholischen Chlorammoniumlösung gekocht, solange, bis die wiederholt abgezogene Lösung A nicht mehr auf Kalk reagirt. Der sehr geringe Rückstand wird zunächst untersucht.

Nachdem er mit Chlorwasserstoffsäure gekocht ist, hinterbleiben

0,90 %

einer unlöslichen Masse, die aus Verunreinigungen des zur Darstellung des Cementes gebrauchten Kalkes, z. B. aus Sand besteht. Die salzsaure Lösung davon wird mit Ammoniak versetzt, es fallen

1,49 % Thonerde aus.

Nachdem dieselbe abgeschieden ist, wird die übrige Flüssigkeit auf Kalk untersucht. Man erhält

0,903 % Ca O.

Die oben erwähnte, durch Extraction des Cementes mit Salmiak erhaltene Lösung A wird mit Ammoniak versetzt, um die gelöste Thonerde zu bestimmen. Es ergiebt sich:

4,31 % lösliche Thonerde.

Das Filtrat hiervon wird mittelst Ammoniumoxalat auf Kalk untersucht, der mit

69,87 %

in Rechnung zu bringen ist.

Nach einigen Umrechnungen zeigt also diese Analyse, dass der untersuchte Cement besteht aus:

	Hydratwasser		13,53 %
Mit Cl (NH 4) extrahirt	Calciumcarbonat		19,72 %
	Freier Kalk		58,83 %
	Freie Thonerde		4,31 %
Rückstand von der Extraction	Aluminat	Thonerde	1,49 %
		Kalk	0,90 %
	Verunreinigungen		0,90 %
			99,68 %

Man ersieht hieraus, dass die beim Abbinden des Cementes nicht in Thätigkeit getretenen Bestandtheile, die Thonerde und der Kalk, in der Chlorammoniumlösung gelöst sind, während das gebildete Aluminat, als unlöslich, im Rückstande blieb.

Da diese Methode der Analyse mittelst Salmiaklösung auch bei dem Thonerde-Kalkcemente befriedigende Resultate gegeben hat, versuchte ich auch, einen Portlandcement auf dieselbe Art zu analysiren.

Das zur Untersuchung benutzte mehrere Jahre alte Portlandcementstück wurde fein gepulvert und bei 110° C. getrocknet. In einem Theile dieses Pulvers wird das Hydratwasser, in einem andern die Kohlensäure, wie oben beschrieben, bestimmt. Man erhält:

9,29 % Hydratwasser,
10,15 % Kohlensäure.

Der Rest des getrockneten Cementes wird mit der alkoholischen Chlorammoniumlösung gekocht, bis kein Kalk und keine Thonerde mehr gelöst werden.

Der Rückstand A und die Lösung B werden weiter untersucht: Der Rückstand A wird mit Salzsäure erhitzt; es hinterbleiben 9,13% einer unlöslichen Masse, die meist aus Sand besteht. Die salzsaure Lösung wird eingedampft und mit Salzsäure und Wasser aufgenommen: die Kieselsäure des Silicates wird dadurch abgeschieden in einer Menge von

2,09 %.

Die davon abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak versetzt, es fallen Thonerde und Eisen aus: dieselben werden auf ein Filter gebracht und gewogen.

Man erhält:

3,43 %.

Die übrigbleibende Flüssigkeit enthält an Kieselsäure und Thonerde gebundenen Kalk in einer Menge von .

1.80 %

Die Lösung B wird eingedampft und mit Salzsäure behandelt. Die dadurch abgeschiedene lösliche Kieselsäure beträgt:

1,90 %.

Die salzsaure Lösung davon wird mit Ammoniak auf Thonerde und Eisen untersucht, welche sich auf 5,47% stellen. Das Filtrat enthält nun noch den freien und kohlensauren Kalk in einer Menge von

52,46 % Ca O.

Nach diesen Resultaten besteht also der untersuchte Portland-Cement aus:

	Hydratwasser		9,29 %
In Cl (NH_4) gelöst	Lösliche SiO_2		1,90 %
	„ Al_2O_3 und Fe_2O_3		5,47 %
	„ Ca O		39,54 %
	„ CO_3Ca		23,07 %
Rückstand von der Cl (NH_4) Extraction	Unlöslicher Rückstand		9,14 %
	Thonerdekalksilicat	Kieselsäure	2.09 %
		Thonerde und Eisen	3,43 %
		Kalk	1,80 %
	Alkalien und Verlust		4,27 %
			100,00 %

Die wichtigste Thatsache, welche durch die eben beschriebenen Analysen bekannt wird, liegt in dem Nachweise, dass von der grossen Menge der zur Herstellung des Cementes benutzten Substanzen nur ein geringer Prozentsatz (im Durchschnitt der zwanzigste Theil) beim Abbinden chemisch thätig ist, denn die synthetischen Kieselsäure-Kalkcemente enthielten

ca. 5 % Silicat;

die Thonerde-Kalkcemente:

ca. 2,5 % Aluminat

und der Portlandcement:

ca. 7,5 % Silicat und Aluminat.

Diese Resultate werden auch theilweise durch die im Anfang dieser Zusammenstellung angeführten empirischen Versuche bestätigt, denn dort wurde bemerkt, dass man die Menge des dem Gemisch zuzusetzenden Kalkes um ein Bedeutendes kleiner machen konnte, als nach den Analysen guter Portlandcemente zulässig ist, und dass man trotzdem noch gut erhärtete Producte erhielt.*)

Die vorstehenden Analysen und Versuche liefern also einen neuen Beweis dafür, dass von einer durch die ganze Cementmasse gehenden chemischen Neubildung während des Erhärtens keine Rede sein kann.

*) Es ist eine noch offene Frage, in welchem Zustande der an den chemischen Verbindungen nicht theilnehmende Kalk in den Cementen enthalten ist, denn es ist doch auffallend, dass der Cement, obgleich er so viel freien Kalk enthält, sich doch mit Wasser nicht erwärmt. Auf der einen Seite wurde behauptet, der Kalk ginge insgesammt in Carbonat über; gegen diese Annahme sprechen aber die Analysen 50 Jahre alter Cemente, die beweisen, dass die Kohlensäurebindung nur in den obersten der Luft ausgesetzten Schichten stattfindet; es gehört demnach eine sehr lange Zeit dazu bis die Carbonatbildung durch die ganze Masse gedrungen ist, besonders wenn man bedenkt, dass das äusserlich gebildete Carbonat auch der Luft den Zutritt in das Innere erschwert. Man glaubte deshalb annehmen zu können, dass das freie Calciumhydroxyd mit dem zum Anmachen des Cementes verwendeten Wasser in Lösung ginge und sich aus dieser Lösung in den Zwischenräumen der Cementtheilchen in Crystallform

Das letztere ist auch die Folgerung aus folgender Betrachtung: Wäre die Neubildung durch die Cementmasse ihrem ganzen Bestande nach vor sich gegangen, so müsste auch der Gehalt der Cemente an Hydratwasser stets derselbe sein und dürfte nicht so schwanken, wie es die Resultate obiger Analysen beweisen. Es liegt also auf der Hand, dass die chemische Thätigkeit beim Erhärten der Cemente zwar von wesentlichem Einfluss ist, dass sie aber bedeutend zurücktritt hinter einen mechanischen Prozess; die Erhärtung beruht demnach nicht, wie von vielen Forschern einseitig angenommen war, auf einem rein chemischen Vorgange, oder allein auf einem mechanischen, „sondern beide stehen in einem Verhältniss der gegenseitigen Abhängigkeit“: wird durch irgend welche Mittel der Fortgang des einen Prozesses gehindert, so hört auch der andere auf, und der Cement erhärtet nicht. Daraus ergiebt sich weiter, dass die Erhärtung hauptsächlich eine Verkittung ist, derart, dass sich das Kalkthonerdesilicat nur auf der Oberfläche der einzelnen Cementkörnchen bildet und diese zusammenhält. Durch diese Annahme erklärt sich auch die Thatsache, dass abgebundener Portlandcement, wenn er von Neuem gebrannt und gepulvert ist, die Eigenschaft, zu erhärten, wiedererlangt, weil durch das Pulverisiren

wieder absetzte, indem es so die Festigkeit des Cementes erhöhte. Durch die Arbeiten von Winkler und Michaëlis ist aber erwiesen, dass sich im Portlandcement kein freier Kalk befindet; es ist daher die folgende Annahme vielleicht nicht unrichtig: der überschüssige Kalk geht unverändert als Kalkhydrat in das gewässerte Silicat und Aluminat auf, so etwa, wie der Kalk beim glasigen Fluss sich unverändert in dem Flusse auflöst oder wie die Kohle beim Glühen unverändert in das Eisen übergeht.

Diese Annahme lässt es erklärlich erscheinen, dass der Kalk im Portlandcement nicht direct als frei nachgewiesen werden kann, und dass sich der Cement mit Wasser nicht erwärmt, denn das Wasser kann nur ganz allmälig zu dem in diese Lösung gegangenen Kalke dringen, also auch nur ganz langsam Wärme entwickeln, die sich äusserlich nicht bemerkbar macht.

die innern unangegriffenen Theile der Cementpartikelchen freigelegt werden und nun neue Verbindungen eingehen können. Noch ein andrer Beweis, dass die Erhärtung in der Hauptsache eine Verkittung ist, wird durch folgende Betrachtungen geliefert: Schlägt man von einem erhärteten Cementstücke möglichst dünnschiefrige Theile ab, und legt dieselben in verdünnte Essigsäure (1 : 10), so bemerkt man nach einigen Tagen, dass der harte Cement seinen Zusammenhang verloren hat. Er ist in eine mürbe, weissgraue Masse übergegangen, während die Essigsäure gelb gefärbt ist. Trennt man Lösung und Rückstand von einander und untersucht beide, so finden sich in der Ersten Spuren gelöster $Si\,O_2$, etwas Thonerde und Eisen und fast der gesammte Kalk.

Wird der Rückstand mit Salzäure gekocht, so hinterbleibt eine weisse Gallerte, die sich in Aetzalkalien völlig löst, also aus Kieselsäure besteht. Der salzsaure Auszug dieses Rückstandes enthält keine $Si\,O_2$, dagegen Eisen und Thonerde und etwas Kalk. —

Man ersieht aus diesem Versuche, dass der Cement seine Consistenz dadurch verloren hat, dass die Essigsäure das Kalkthonerdesilicat, welches die chemisch inactiven Stoffe verband, auflöste. Wäre die chemische Neubildung durch die ganze Masse gegangen, so hätte kein mürber Rückstand hinterbleiben können, sondern es hätte Alles in Lösung gehen müssen. —

Eine zweite Beobachtung, die ich der Mittheilung eines hiesigen Cementtechnikers verdanke, liefert ebenfalls einen Beweis für die Richtigkeit des Obengesagten:

Wenn man frische Hochofenschlacke, sobald sie aus dem Ofen kommt, in Wasser wirft und die entstandenen Granalien fein pulvert, wenn man ferner dieses Pulver mit Kalk und Wasser anmacht, so erhält man gut erhärtende Producte.

Lässt man dieselbe Schlacke, wenn sie aus dem Ofen genommen ist, längere Zeit an der Luft liegen, so zerfällt sie allmälig zu einem feinen Mehl; wenn man letzteres

mit Kalk und Wasser anrührt, so bemerkt man gar keine Erhärtung. Diesen Unterschied in den Endproducten des chemisch vollständig identischen Gemisches erklärt die Betrachtung der Schlackenpulver durch das Mikroskop: Das durch Pulvern aus der granulirten Schlacke gewonnene Mehl zeigt dem Beobachter seine einzelnen Theilchen durch einen scharfkantigen, splittrigen Bruch charakterisirt; dieselben vermögen sich also viel dichter aneinander zu lagern, als die Theilchen des andern Pulvers, welches durch Zerfall der Schlacke an der Luft enstanden ist, und dessen einzelne Partikelchen eine mehr stenglich-faserige und körnige Structur haben, so dass sie sich also bei weitem sperriger lagern müssen. —

Fasst man nun also noch einmal in Kurzem alles das zusammen, was im Laufe dieser Arbeit als zur der Erhärtung beitragend angegeben ist, so folgt:

1. Dass die Erhärtung abhängt:
   a) von dem Wasserzusatz, der möglichst beschränkt und gleichmässig sein muss;
   b) von der Dichte und möglichst innigen Mischung der Materialien;
   c) von der Bildung von Calciumcarbonat.
2. Dass der Kalkgehalt zum Erhärten nur ein sehr geringer zu sein braucht.
3. Dass sämmtliche 3 Hauptbestandtheile des Cementes SiO_2, Al_2O_3 und CaO chemisch thätig sind.
4. Dass die Thonerde das schnelle Abbinden, die Kieselsäure aber die nachhaltige Erhärtung bewirken.
5. Dass die chemische Neubildung nur auf einen geringen Theil der Masse, wohl nur mehr auf die Oberfläche der Massentheilchen beschränkt ist.
6. Dass die Alkalien keine wesentliche Bedingung zur Erhärtung sind.

Es scheint also die Erhärtung auf einer Verkittung zu beruhen, wobei die chemisch inactiven Stoffe das Skelett

des Cementes bilden, welches durch die neugebildeten Verbindungen zusammengehalten wird. —

Diese Annahme, das möge zum Schluss hier noch Erwähnung finden, gestattet die weitest gehenden Folgerungen in Bezug auf ähnliche Vorkommnisse in der Natur. Wenn z. B. in einem stark thonhaltigen Wasser die suspendirten Thontheilchen sich allmälig zu Boden senken, und wenn ein neues kieselsäurereiches Wasser zwischen diesen Thontheilen die Kieselsäure absetzt, so verkittet dieselbe die einzelnen Theile, und es entstehen die Schiefer. Oder, wenn die durch die Thätigkeit des Wassers von den Urgesteinen losgeschwemmten kleinen Quarzkörnchen sich absetzen und durch irgend welche andere Niederschläge wird in diesen Massen ein verkittender Körper, z. B. Eisenoxyd, geleitet, so entstehen die Sandsteine. Es ist demnach wohl nicht mit Unrecht zu behaupten, dass alle auf sedimentärem Wege enstandenen Gesteine einen abgebundenen Cement vorstellen.

Es sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimen Hofrath Prof. Dr. F. Knapp und Herrn Dr. M. Müller für das stete Interesse, welches sie mir im Verlauf meiner Arbeit entgegen brachten, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium der Herzogl. Technischen Hochschule.